

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279587

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 F 9/572		C 0 7 F 9/572 A
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04 X
	31/18	31/18 Z
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50
	47/02	47/02

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-80521
(22) 出願日 平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 荻野 康和
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内
(72) 発明者 浦田 尚男
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 板垣 弘昭
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスホスファイト化合物及びそれを用いるヒドロホルミル化方法

(57) 【要約】

【課題】 ヒドロホルミル化反応において、高い反応速度を保ちつつ、優れた目的生成物の選択性を与える新規なビスホスファイト配位子を提供する。

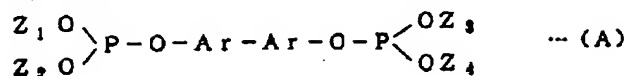
【解決手段】 周期表の第8～10族から選ばれる元素の化合物の存在下に、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するに当り、式：(Z₁O)(Z₂O)PO-Ar-Ar-OP(OZ₃)(OZ₄)〔式中、Ar基において、オルト位の炭素原子の置換基が炭素数3～20の(シクロ)アルキル基であり、Z₁～Z₄は複素芳香族基であって互いに結合していない。また各Zにおいて、オルト位の炭素原子の置換基が炭素原子0～2個の基である。〕で示される新規なビスホスファイト化合物を存在させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(A)で表されるビスホスフ

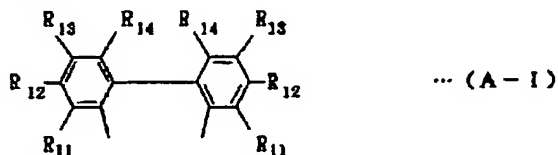
ァイト化合物。

【化1】



〔式中、-Ar-Ar-基は、下記一般式(A-I)～(A-III)のいずれか1つで表されるビスアリーレン基であり、 $Z_1 \sim Z_4$ はそれぞれ4～20個の炭素原子を有する複素芳香族基であって置換基を有していてもよく、基 $Z_1 \sim Z_4$ 中の酸素原子と結合する炭素原子に隣接する芳香環炭素原子の置換基は、それぞれ炭素原子0～2個の基からなる群から選ばれ、かつ、 Z_1 と Z_2 及び Z_3 と Z_4 のいずれもが互いに結合していない。〕

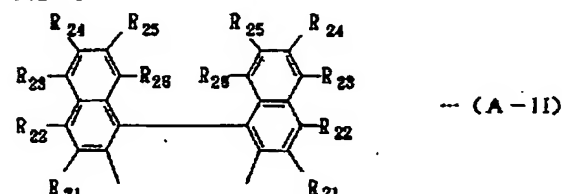
【化2】



〔式中、 R_{11} は、それぞれ独立に3～20個の炭素原子を有するアルキル基及びシクロアルキル基からなる群から選ばれるものを表し、 $R_{12} \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に

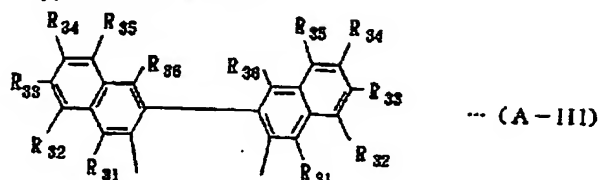
水素原子、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれるものを表す。〕

【化3】



〔式中、 R_{21} はそれぞれ独立に一般式(A-I)中の R_{11} と同義であり、 $R_{22} \sim R_{26}$ はそれぞれ独立に一般式(A-I)中の $R_{12} \sim R_{14}$ と同義である。〕

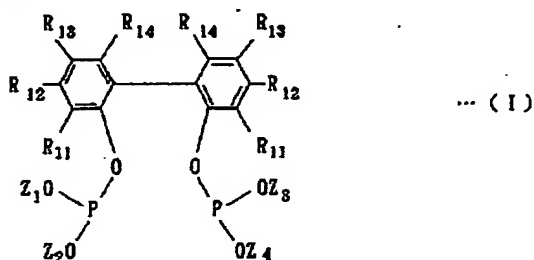
【化4】



〔式中、 R_{31} はそれぞれ独立に一般式(A-I)中の R_{11} と同義であり、 $R_{32} \sim R_{36}$ はそれぞれ独立に一般式(A-I)中の $R_{12} \sim R_{14}$ と同義である。〕

【請求項2】 下記一般式(I)で表される請求項1に記載のビスホスファイト化合物。

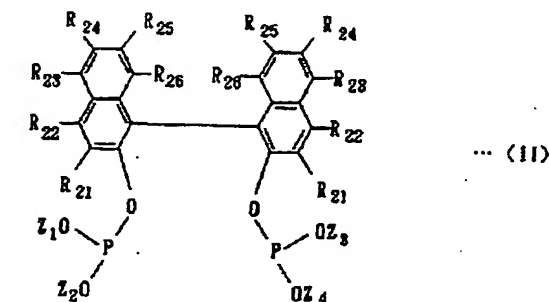
【化5】



〔式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ 及び $Z_1 \sim Z_4$ は一般式(A)におけると同義である。〕

【請求項3】 下記一般式(II)で表される請求項1に記載のビスホスファイト化合物。

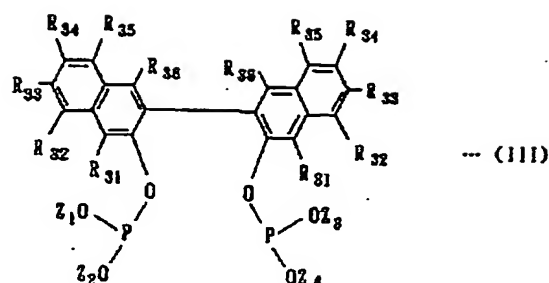
【化6】



〔式中、 $R_{21} \sim R_{26}$ 及び $Z_1 \sim Z_4$ は一般式(A)におけると同義である。〕

【請求項4】 下記一般式(III)で表される請求項1に記載のビスホスファイト化合物。

【化7】



〔式中、 $R_{31} \sim R_{36}$ 及び $Z_1 \sim Z_4$ は一般式 (A) におけると同義である。〕

【請求項5】 一般式 (I) において、 R_{11} が4～20個の炭素原子を有する第3級アルキル基である請求項2に記載のビスホスファイト化合物。

【請求項6】 一般式 (II) において、 R_{21} が4～20個の炭素原子を有する第3級アルキル基である請求項3に記載のビスホスファイト化合物。

【請求項7】 一般式 (III) において、 R_{31} が4～20個の炭素原子を有する第3級アルキル基である請求項4に記載のビスホスファイト化合物。

【請求項8】 周期表の第8～10族から選ばれる元素（以下「第VIII族金属」という）の化合物の存在下に、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するに当り、請求項1に記載のビスホスファイト化合物を存在させることを特徴とするヒドロホルミル化方法。

【請求項9】 請求項2に記載のビスホスファイト化合物を存在させる請求項8に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項10】 請求項3に記載のビスホスファイト化合物を存在させる請求項8に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項11】 請求項4に記載のビスホスファイト化合物を存在させる請求項8に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項12】 請求項5に記載のビスホスファイト化合物を存在させる請求項8に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項13】 請求項6に記載のビスホスファイト化合物を存在させる請求項8に記載のヒドロホルミル化方法。

【請求項14】 請求項7に記載のビスホスファイト化合物を存在させる請求項8に記載のヒドロホルミル化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なビスホスファイト化合物及びそれを用いるオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン性化合物を触媒の存在下に水性ガスと反応させて、アルデヒド類またはその水素化物であるアルコール類を製造する方法は、ヒドロホルミル化方法として周知である。ヒドロホルミル化反応の触媒としては通常、有機リン化合物を配位子とする周期表の第8～10族から選ばれる元素（以下「第VIII族金属」という）の可溶性錯体が用いられている。一般に、触媒の金属成分と共に用いられる配位子は触媒反応に重大な影響を及ぼす。ヒドロホルミル化反応においても配位子により反応の活性及び選択性が大きく変化することが広く知られている。ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施するためには、反応活性及び選択性の向上が重要な課題であり、そのための配位子の設計が盛んに行われている。

【0003】 ヒドロホルミル化反応の配位子として利用されるリン化合物の一群としては種々のホスファイト化合物が知られており、これまでもトリアルキルホスファイトやトリアリールホスファイトの様な単純なモノホスファイト類の他に、分子中に複数の配位性リン原子を有するポリホスファイト類等の種々のホスファイト化合物が提案されている。例えば、特開昭62-116587号公報には2つのホスファイト基のうちの1つが環状構造を有するビスホスファイト化合物が、また、特開平6-184036号公報には2つのホスファイト基が共に環状構造を有するビスホスファイト化合物が開示されている。

【0004】 他方、特開平5-178779号公報には、2つのホスファイト基が共に環化していないビスホスファイト化合物が開示されている。該ビスホスファイト化合物において、架橋部分のビスアリーレン基の置換基は特定されていない。また4つのエステル末端基としては少なくともオルト位に炭化水素置換基を有するフェニル基或いは少なくとも3位に炭化水素置換基を有するβ-ナフチル基が用いられている。該炭化水素置換基としてはイソプロピル基、第3級ブチル基などの炭素数3以上の嵩高い有機基が用いられている。

【0005】 このように、ヒドロホルミル化反応に用いる配位子として種々のホスファイト化合物が提案されているが、これまでに報告されているビスホスファイト化合物を用いたヒドロホルミル化反応では、高い反応速度が得られる場合は目的生成物である直鎖アルデヒドの選択性が不十分であり、逆に極めて高い直鎖選択性が得られる場合は反応速度の点で不十分であった。

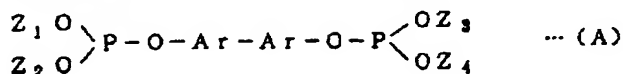
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記の通り、従来、ヒドロホルミル化反応に用いる配位子として種々のホスファイト化合物が提案されているが、これらを用いたヒドロホルミル化反応では、高い反応速度と高い目的生成物の選択性とが同時には満たされていないことから、商業生産において経済性の低下をもたらすことが危惧され、

工業触媒としては用い難いという問題があった。従って、高い反応速度を保ちつつ、優れた目的生成物の選択性を与えるビスホスファイト配位子を開発することが強く望まれていた。

【0007】

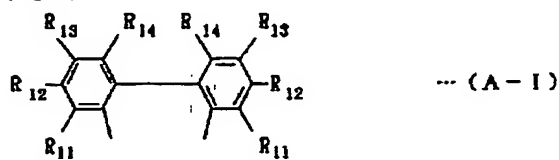
【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒドロホルミル化反応において、反応活性及び目的生成物の選択性を共に向上・維持するのに有効な配位子の検討を鋭意進める過程で、特定の構造を有する新規なビスホスファ



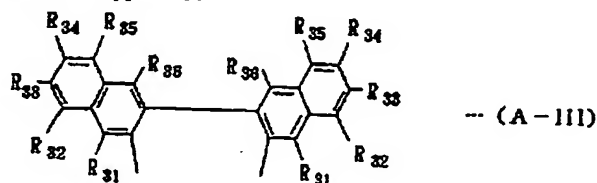
【0010】〔式中、-Ar-Ar-基は、下記一般式(A-I)～(A-III)のいずれか1つで表されるビスアリーレン基であり、Z₁～Z₄は、それぞれ4～20個の炭素原子を有する複素芳香族基であって、置換基を有していてもよく、基Z₁～Z₄中の酸素原子と結合する炭素原子に隣接する芳香環炭素原子の置換基は、それぞれ炭素原子0～2個の基からなる群から選ばれ、かつ、Z₁とZ₂及びZ₃とZ₄のいずれもが互いに結合していない。〕

【0011】

〔化9〕



【0012】〔式中、R₁₁は、それぞれ独立に3～20個の炭素原子を有するアルキル基及びシクロアルキル基からなる群から選ばれるものを表し、R₁₂～R₁₄は、そ



【0016】〔式中、R₃₁はそれぞれ独立に一般式(A-I)中のR₁₁と同義であり、R₃₂～R₃₆はそれぞれ独立に一般式(A-I)中のR₁₂～R₁₄と同義である。〕

また本発明の第2の要旨は、周期表の第8～10族から選ばれる元素(以下「第VIII族金属」という)の化合物の存在下に、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するに当り、上記一般式(A)で表されるビスホスファイト化合物を存在させることを特徴とするヒドロホルミル化方法、に存する。

【0017】

イト化合物を見出し、これをヒドロホルミル化反応における触媒の成分、即ち触媒の金属成分と共に用いられる配位子として用いると、反応が高い速度で進行し、かつ、極めて優れた目的生成物の選択性が得られることを見出して本発明に到達した。

【0008】即ち本発明の第1の要旨は、下記一般式(A)で表されるビスホスファイト化合物、に存する。

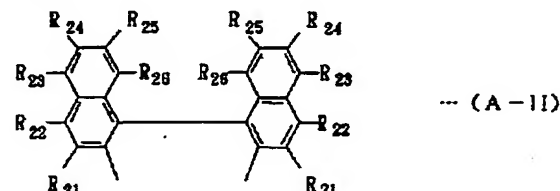
【0009】

〔化8〕

それぞれ独立に水素原子、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アルキルアリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれるものを表す。)

【0013】

〔化10〕



【0014】〔式中、R₂₁はそれぞれ独立に一般式(A-I)中のR₁₁と同義であり、R₂₂～R₂₆はそれぞれ独立に一般式(A-I)中のR₁₂～R₁₄と同義である。〕

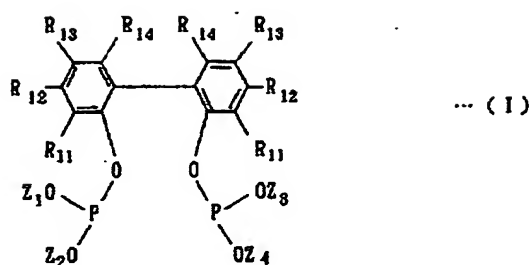
【0015】

〔化11〕

【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明の新規なビスホスファイト化合物は、より具体的には下記一般式(I)～(III)で表される。

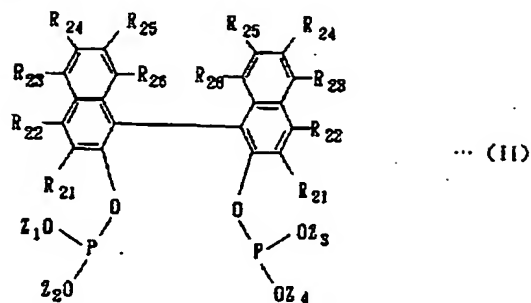
【0018】

〔化12〕



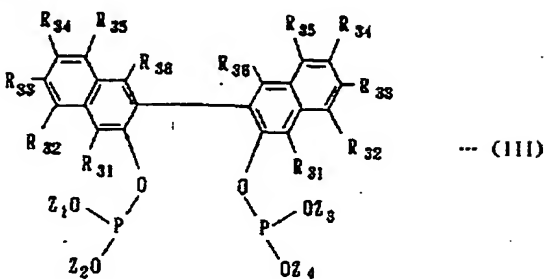
【0019】

【化13】



【0020】

【化14】



【0021】上記式(I)～(III)において、 R_{11} 、 R_{21} 及び R_{31} は、例えばn-プロピル基、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、t-ヘキシル基等の炭素数3～20の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基を表し、中でも炭素数4～20のものが好ましく、炭素数4～10のものが特に好ましい。更に芳香環と結合する炭素原子が第3級のもの好ましく、t-ブチル基、t-ペンチル基、t-ヘキシル基等が例示される。またこのほか R_{11} 、 R_{21} 及び R_{31} は、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等の炭素数6～14、好ましくは6～10のシクロアルキル基を表す。

【0022】式(I)の R_{12} ～ R_{14} 、式(II)の R_{22} ～ R_{26} 及び式(III)の R_{32} ～ R_{36} は、水素原子の他、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロ

オクチル基、アダマンチル基等の炭素数1～20の鎖状或いは環状のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～12のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリールオキシ基、ベンジル基等のアリールアルキル基、p-トリル基、o-トリル基等のアルキルアリール基、シクロペンチルオキシ基等のシクロアルコキシ基、2,3-キシレノキシ基等のアルキルアリールオキシ基、2-(2-ナフチル)エトキシ基等のアリールアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、さらにフルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲン原子等が挙げられ、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0023】式(I)～(III)中のビスアリーレン基として好適なものとしては、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-t-ペンチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-t-ヘキシル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジエトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジ-t-ブトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ(シクロオクチル)-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',6,6'-テトラ-t-ブチル-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル基、1,1',7,7'-テトラ-t-ブチル-3,3'-ビナフチル-2,2'-ジイル基等が挙げられる。

【0024】式(I)～(III)中の Z_1 ～ Z_4 は、それぞれ置換基を有していてもよく単環及び又は縮合環系の4～20個の炭素原子を有する複素芳香族基を表し、互いに同一でも異なってもよく、かつ、 Z_1 と Z_2

及び Z_3 と Z_4 のいずれもが互いに結合していないものである。また上記 Z_1 ～ Z_4 中のホスファイト酸素原子と結合する炭素原子に隣接する複素芳香環炭素原子の置換基は、それぞれメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基及び、クロロ基、フルオロ基等のハロゲン原子等の炭素原子0～2個の基からなる群から選ばれる。

【0025】上記 Z_1 ～ Z_4 のその他の位置の置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル

基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基等の炭素数1~12、好ましくは1~8、の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基等の炭素数1~12、好ましくは1~8の直鎖あるいは分岐鎖のペルフルオロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~12、好ましくは1~8、のアルコキシ基、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18、好ましくは6~10のアリール基等が挙げられ、他に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、チオニル基等が挙げられる。これらの置換基は $Z_1 \sim Z_4$ 中の一つの基に対して1~5個置換していてもよい。

【0026】複素芳香族基 $Z_1 \sim Z_4$ として好適なものとしては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、4-メチル-2-ピリジル基、6-メチル-2-ピリジル基、3-ニトロ-2-ピリジル基、2-ピラジリル基、4-ピリミジリル基、4-メチル-2-ピリミジリル基、4-ベンゾフリル基、5-ベンゾフリル基、5-ベンゾチエニル基、2-キノリル基、4-キノリル基、6-キノリル基、8-キノリル基、5-ニトロ-8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、5-イソキノリル基、2-キノキサリル基、8-キナリジリル基、4-キナゾリル基、1-メチル-2-ベンズイミダゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、*N*-メチル-2-カルバゾリル基、2-ベンゾフラニル基、*N*-メチル-4-インドリル基、*N*-メチル-5-インドリル基、4-メトキシ-9-アクリジニル基等が挙げられる。

【0027】上記した一般式(I)~(III)で表されるビスホスフェイト化合物の例を次に示す。以下の各式における符号の意味は次の通りである。

【0028】

【化15】

Me又は—：メチル基

—：エチル基

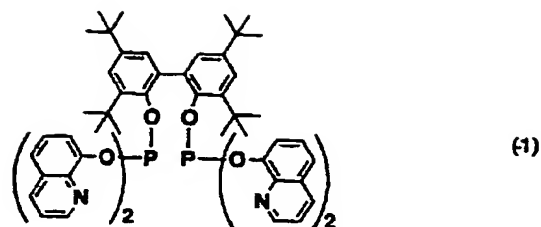
—：*t*-ブチル基

—：*t*-ペンチル基

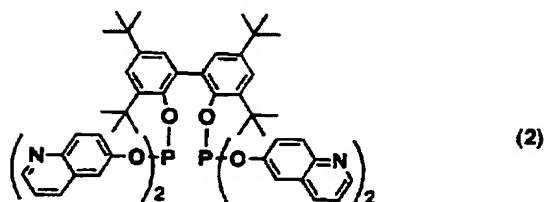
—：1,1,2-トリメチルプロピル基

【0029】

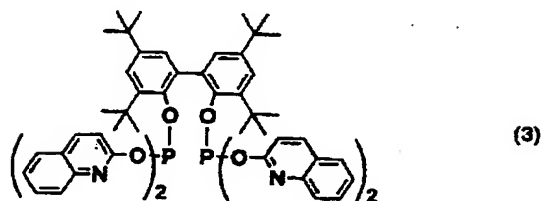
【化16】



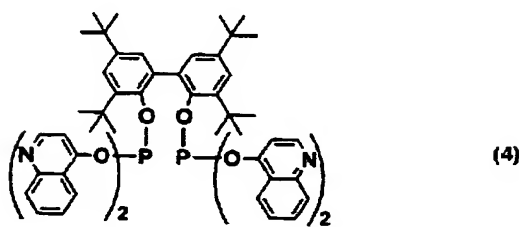
(1)



(2)



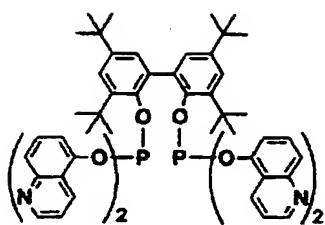
(3)



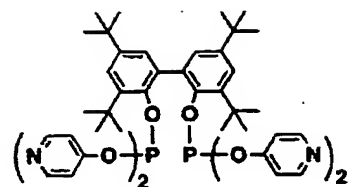
(4)

【0030】

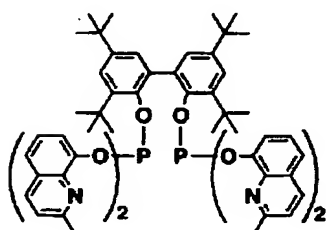
【化17】



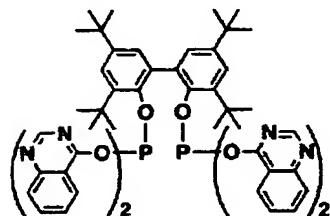
(5)



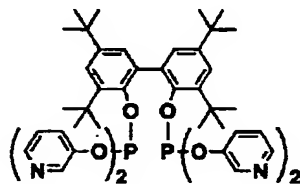
(9)



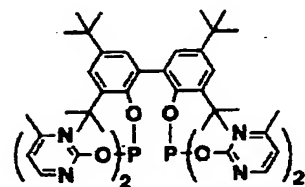
(6)



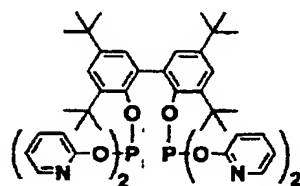
(10)



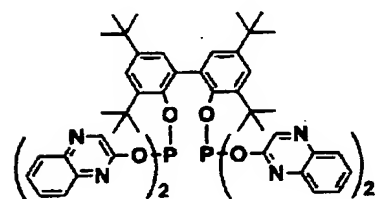
(7)



(11)



(8)



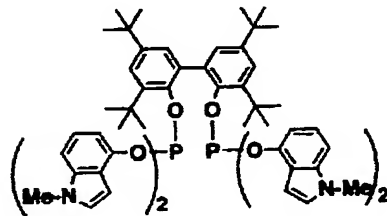
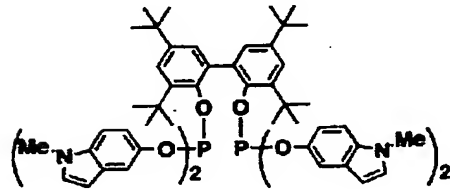
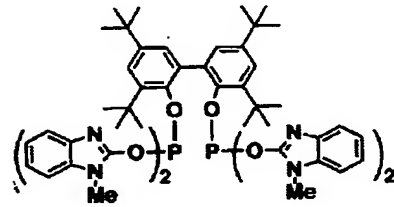
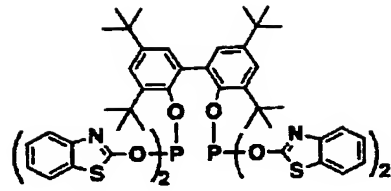
(12)

【0031】
【化18】

【0032】
【化19】

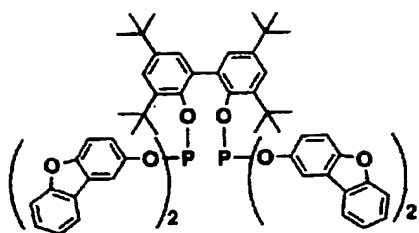
(8)

特開平10-279587

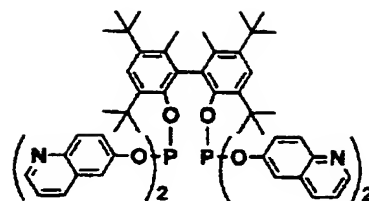


【0033】

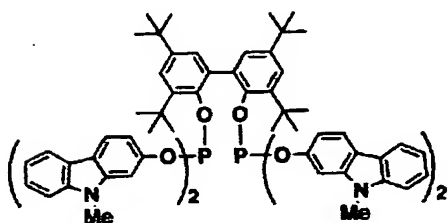
【化20】



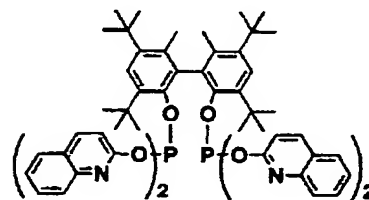
(17)



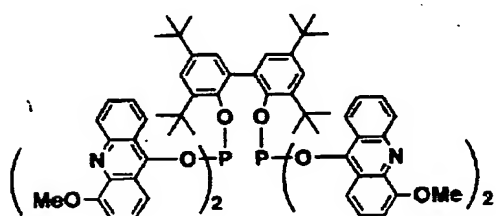
(21)



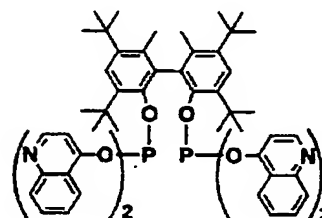
(18)



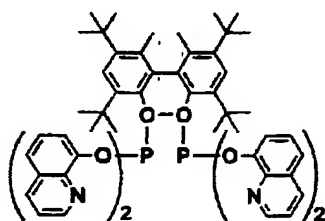
(22)



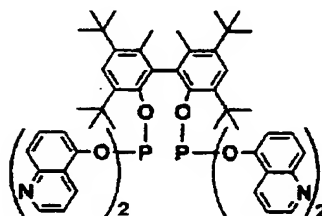
(19)



(23)



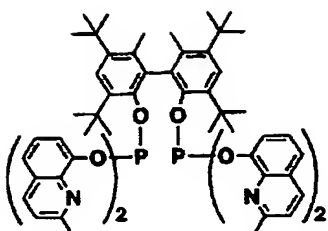
(20)



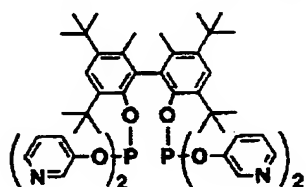
(24)

【0034】
【化21】

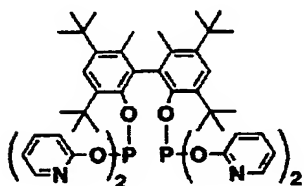
.....
【0035】
【化22】



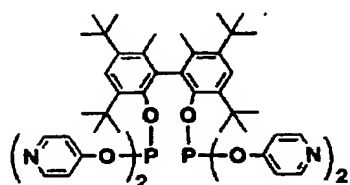
(25)



(26)



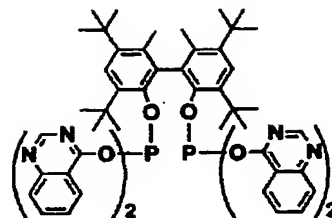
(27)



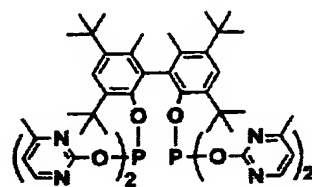
(28)

【0036】

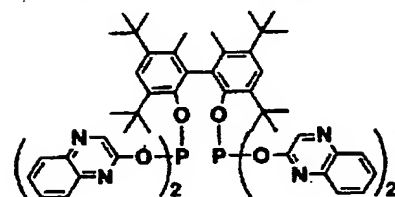
【化23】



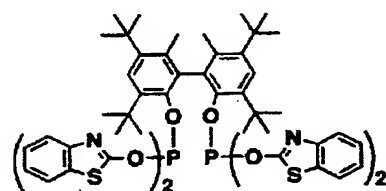
(29)



(30)



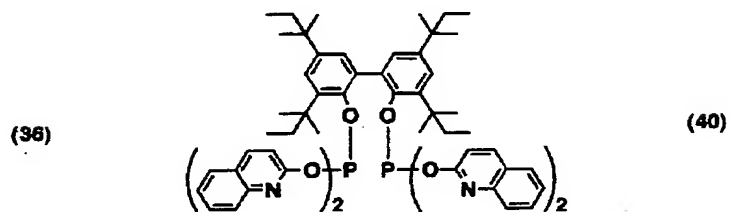
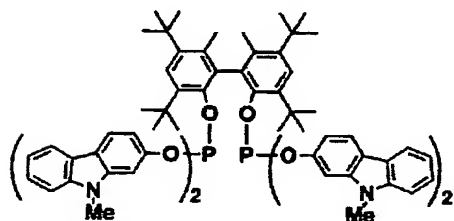
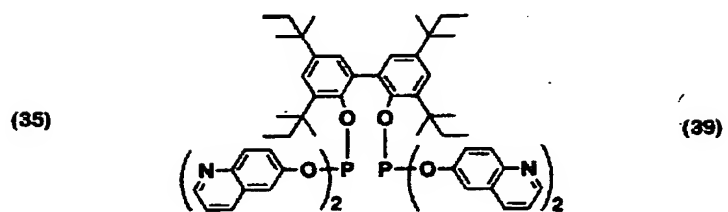
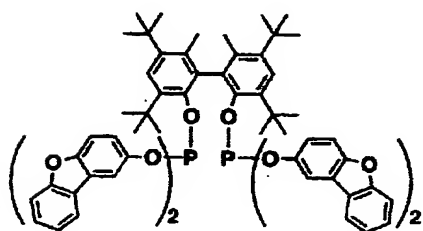
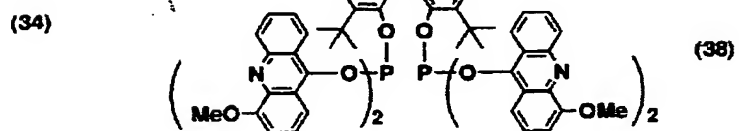
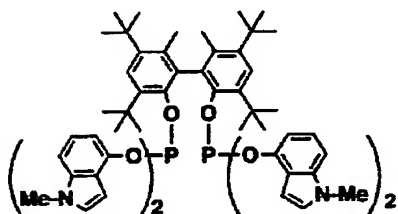
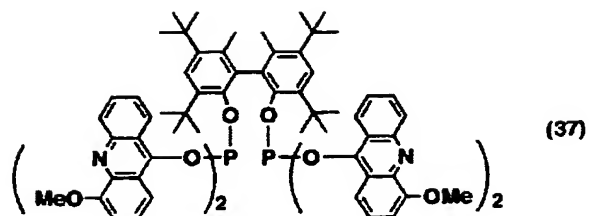
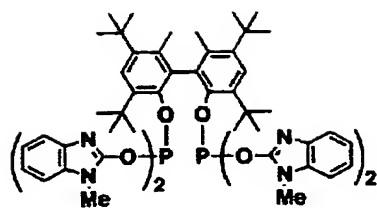
(31)



(32)

【0037】

【化24】

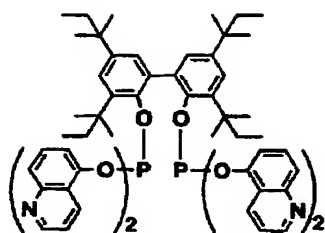


【0038】
【化25】

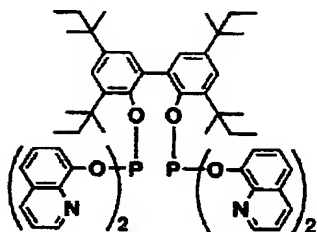
【0039】
【化26】

【0040】

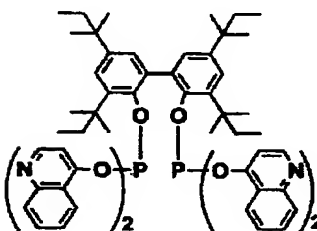
【化27】



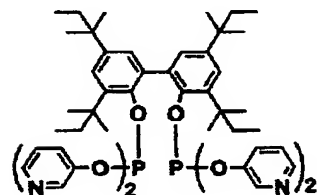
(41)



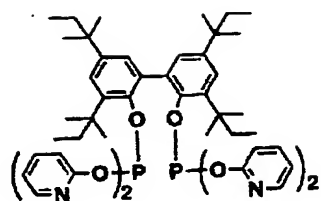
(42)



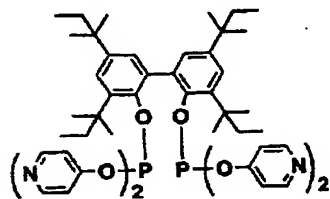
(43)



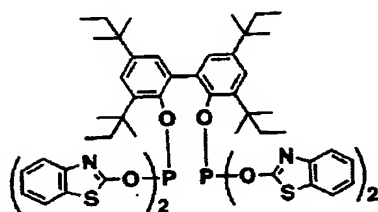
(44)



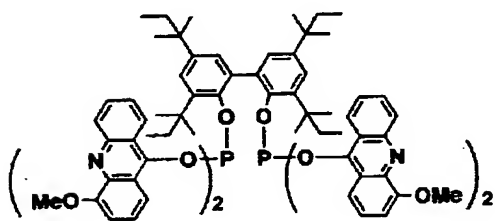
(45)



(46)



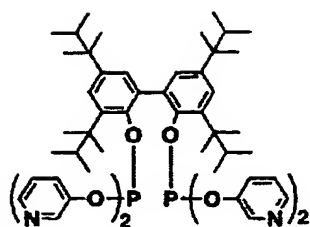
(47)



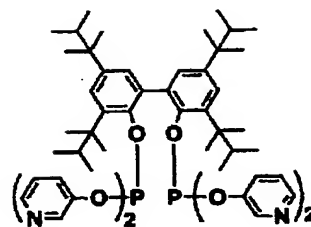
(48)

【0041】

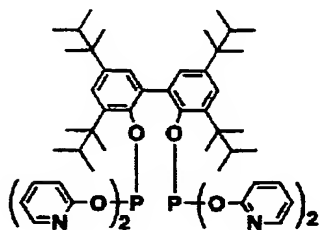
【化28】



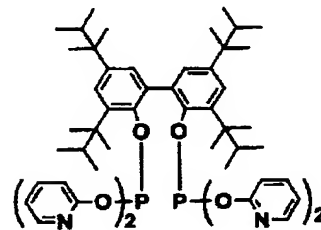
(49)



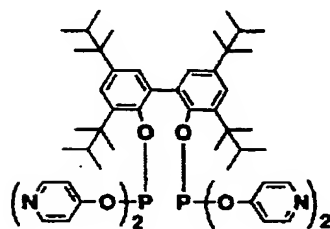
(53)



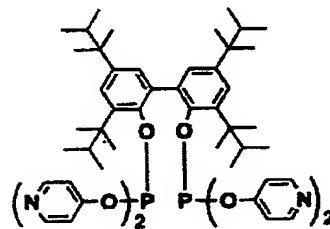
(50)



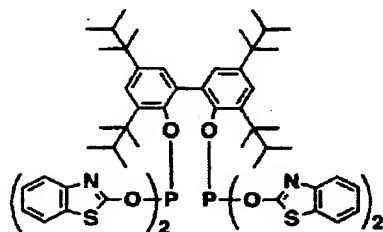
(54)



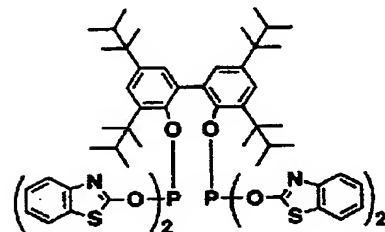
(51)



(55)



(52)



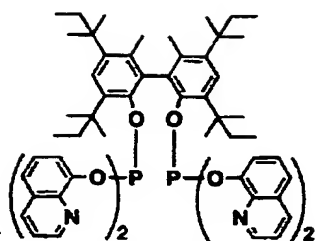
(56)

【0042】

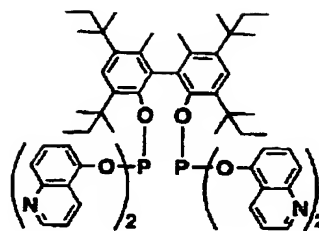
【化29】

【0043】

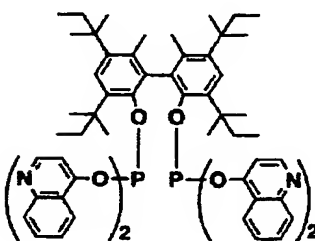
【化30】



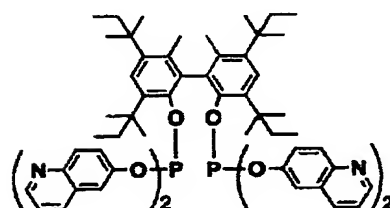
(57)



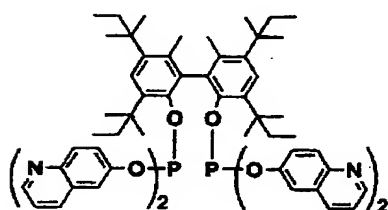
(81)



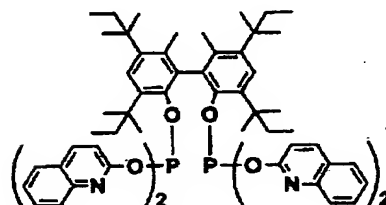
(58)



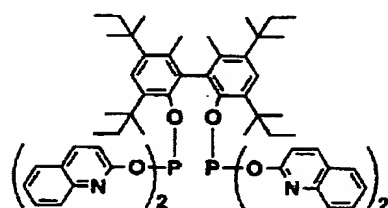
(62)



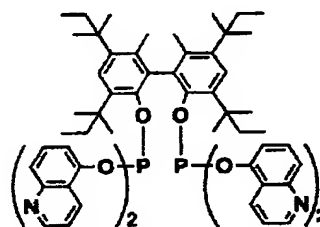
(59)



(63)



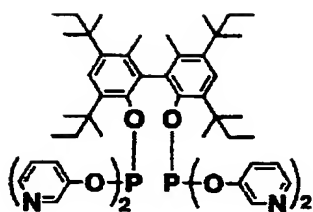
(60)



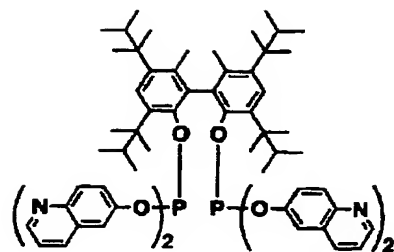
(64)

【0044】
【化31】

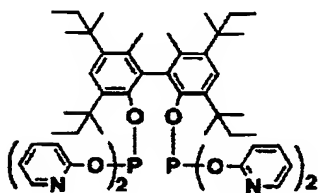
【0045】
【化32】



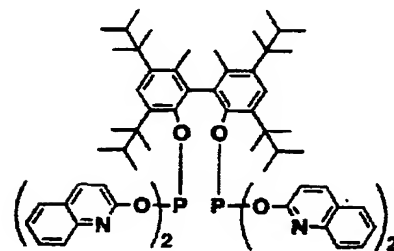
(65)



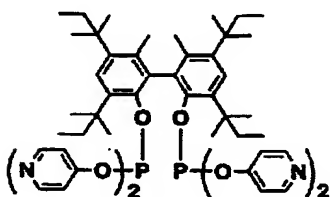
(69)



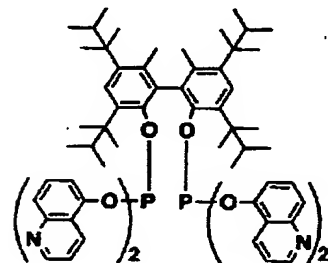
(66)



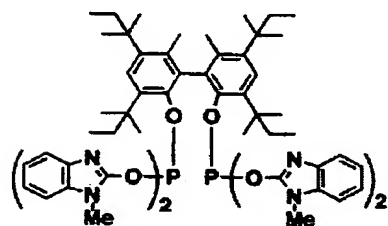
(70)



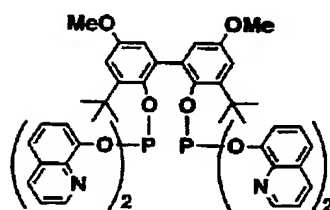
(67)



(71)



(68)



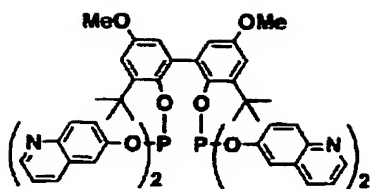
(72)

【0046】

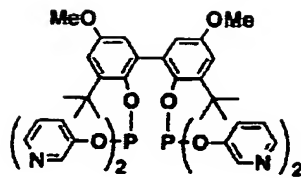
【化33】

【0047】

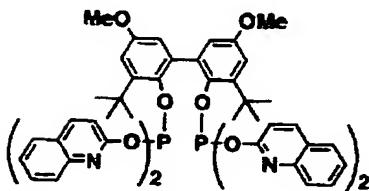
【化34】



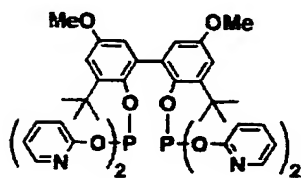
(73)



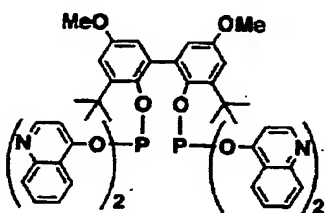
(77)



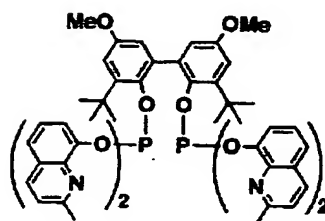
(74)



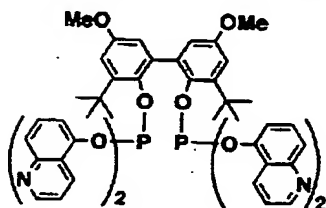
(78)



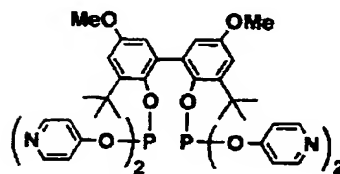
(75)



(79)



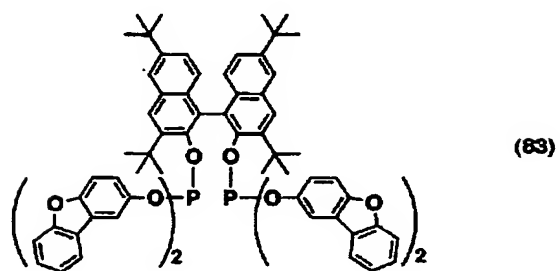
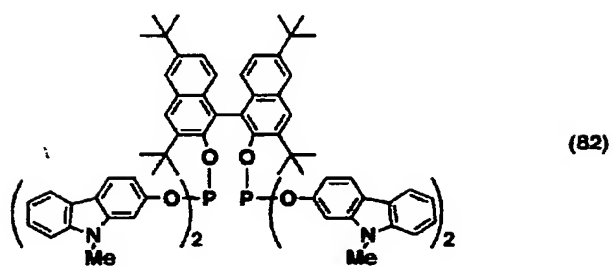
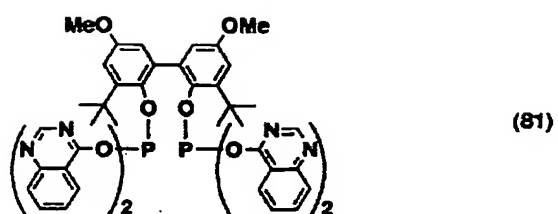
(76)



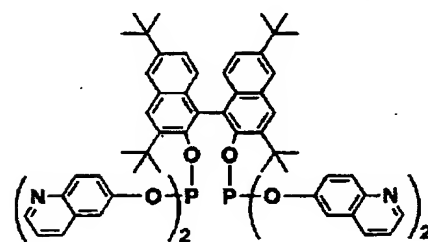
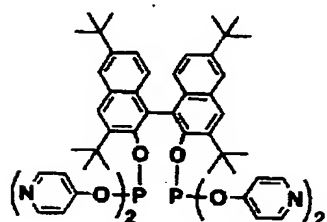
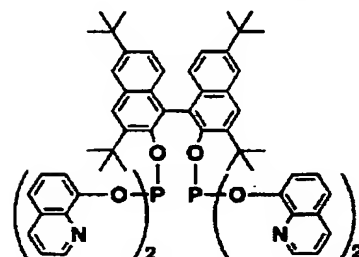
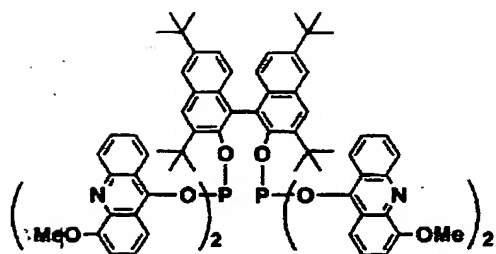
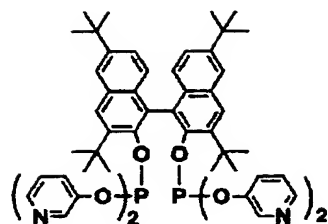
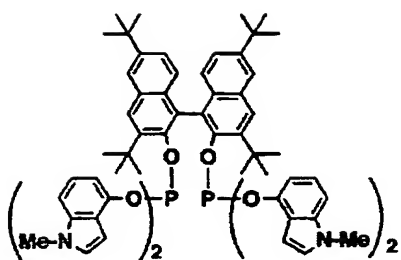
(80)

【0048】
【化35】

【0049】
【化36】

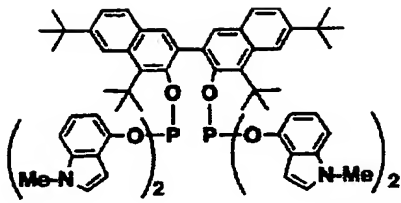


【0050】
【化37】

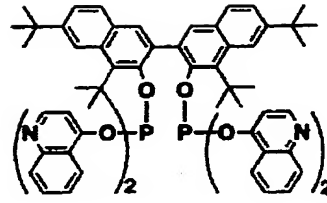


【0051】
【化38】

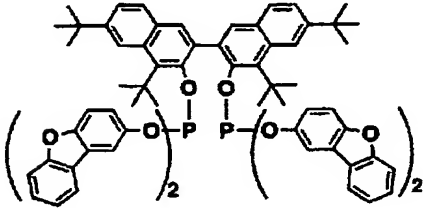
【0052】
【化39】



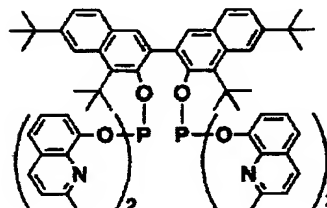
(90)



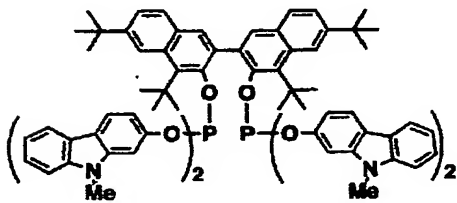
(94)



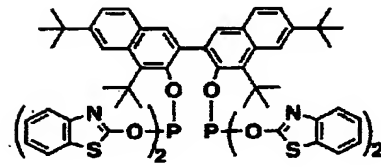
(91)



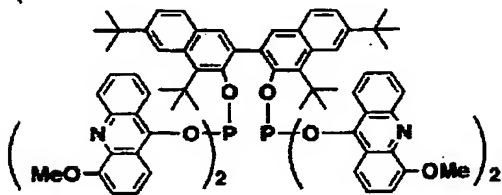
(95)



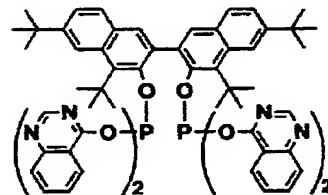
(92)



(96)



(93)



(97)

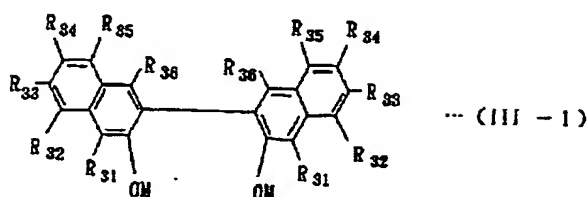
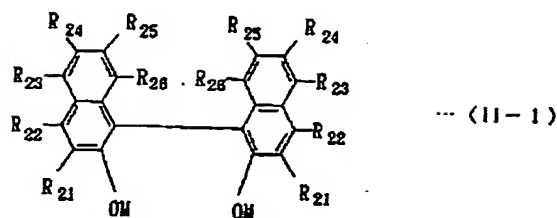
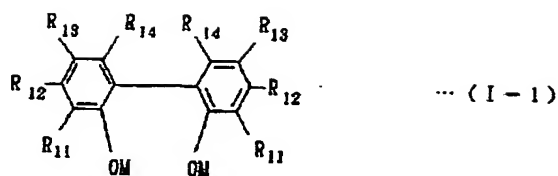
【0053】

【化40】

【0054】前記一般式(I)～(III)で表されるビスホスファイト化合物は、下記一般式(I-1)、(II-1)及び(III-1)(一般式(I-1)、(II-1)及び(III-1)中の、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ 、及び $R_{31} \sim R_{36}$ は、それぞれ一般式(I)、(II)及び(III)中の $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ 、及び $R_{31} \sim R_{36}$ と同義である。)で表される、それぞれ置換基を有する1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジオール、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオール又は3, 3'-ビナフチル-2, 2'-ジオールのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩と、下記一般式(IV)及び/又は(V)(式中、 $Z_1 \sim Z_4$ は一般式(A)の $Z_1 \sim Z_4$ とそれぞれ同義である。)で表されるリン化合物とを、接触させることにより調製することができる。

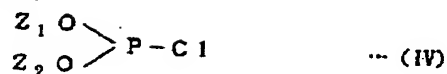
【0055】

【化41】



【0056】

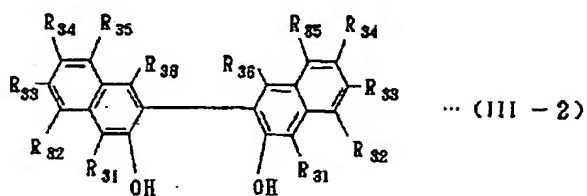
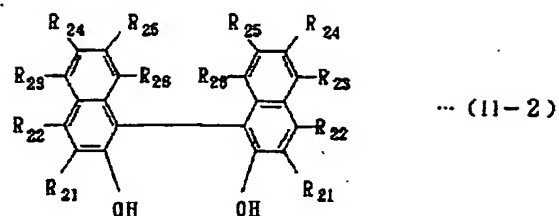
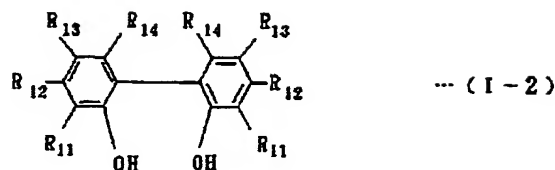
【化42】



【0057】上記一般式 (I-1) ~ (III-1) で表されるビスアリーレンジオール塩は下記一般式 (I-2)、(II-2) 及び (III-2) (一般式 (I-2)、(II-2) 及び (III-2) 中の、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ 、及び $R_{31} \sim R_{36}$ は、それぞれ一般式 (I)、(II) 及び (III) 中の $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{26}$ 、及び $R_{31} \sim R_{36}$ と同義である。) で表される、それぞれ置換基を有する 1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジオール、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジオール、3, 3'-ビナフチル-2, 2'-ジオールと、 n -BuLi、Na、NaH、KH等のアルカリ金属化合物又は臭化メチルマグネシウム、臭化エチルマグネシウム等のアルカリ土類金属化合物とを、溶媒中、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応させることにより合成することができる。

【0058】

【化43】



【0059】上記金属化合物の使用量は、一般式 (I-2) ~ (III-2) で表されるビスアリーレンジオール 1 モルに対して通常 2 モルあれば充分であるが、所望によりそれ以上用いても良い。溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類、ピリジン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素化合物及びこれらの混合物が好適に用いら

れる。反応温度は、 -70°C ～溶媒沸点、好ましくは -70°C ～ 20°C の範囲で適宜選択することができるが、反応の開始時は低目の、例えば -30°C ～ 10°C の間で行い、その後徐々に溶媒の沸点まで上げるといった方法を採用することもできる。反応操作の点からは、金属化合物として $n\text{-BuLi}$ 又は NaH を用い、溶媒としてはテトラヒドロフランを用いて、反応を行なうことが好ましい。反応時間は通常1分～48時間の範囲を選択することができるが、10分～4時間程度が好ましい。

【0060】一般式(I-1)～(III-1)で示される化合物は、次の行程では特に精製することなく反応液をそのまま用いてもかまわないが、予め貧溶媒による洗浄や再結晶操作による単離等の処理を行っても良い。一般式(IV)、(V)で示されるリン化合物は、通常、三塩化リン(PCl_3)と $\text{Z}_1\text{-OH}$ 、 $\text{Z}_2\text{-OH}$ 、 $\text{Z}_3\text{-OH}$ 又は $\text{Z}_4\text{-OH}$ (式中、 $\text{Z}_1 \sim \text{Z}_4$ は一般式(A)の $\text{Z}_1 \sim \text{Z}_4$ と同義である。)で表されるヒドロキシ複素芳香族化合物とを、塩基の存在下又は不在下、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、溶媒中又は無溶媒で、反応させることにより合成することができる。 Z_1 と Z_2 または Z_3 と Z_4 が同一であるリン化合物は容易に合成できるので好ましい。従って Z_1 と Z_2 、 Z_3 と Z_4 の双方がそれぞれに同一である場合がより好ましく、特に、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 が同一である場合がさらに好ましい。

【0061】上記塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジエチルアミン等の含窒素塩基、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基が例示される。反応操作の容易さから含窒素塩基が好んで用いられる。塩基の使用量は、 PCl_3 1モルに対して2モル用いるのが普通である。塩基の量が多すぎたり少なすぎたりすると不必要な $\text{P}(\text{OZ}_1)_2(\text{OZ}_2)$ 、 $\text{P}(\text{OZ}_1)(\text{OZ}_2)_2$ 、 $\text{P}(\text{OZ}_1)_3$ 、 $\text{P}(\text{OZ}_2)_3$ 等のホスファイトや $\text{C}_{12}\text{P}(\text{OZ}_1)$ 等のジクロロ化合物の副生量が増えるため好ましくない。

【0062】反応温度は任意の温度を選択することができるが、例えば塩基として含窒素塩基を用いる場合では 0°C ～ 5°C の温度で行うことが好ましい。反応時間は1分～48時間の範囲を選択することができるが、5分～10時間程度の反応時間が好ましい。塩基の存在下で反応を行った際、反応の進行に伴い副生する塩化水素と塩基との塩は、通常固体として反応溶液中に存在するが、これは、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で、逡巡する等の方法で反応系から除去することができる。塩基の不在下で反応を行う場合は、窒素ガスやアルゴンガスのような不活性ガスを反応系中にバブルすることにより、副生する塩化水素を反応系から除去する方法等が例示される。

【0063】一般式(IV)及び(V)で示されるクロロビス(ヘテロアリールオキシ)ホスフィンは、上記の不

必要なホスファイト類、及びジクロロ化合物との混合物として得られる場合があるが、これらと特に分離することなく次の工程に進んでもかまわない。一般式(IV)又は(V)のリン化合物をこれらの副生物から分離する方法としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒を用いた再結晶化による方法及び蒸留等が挙げられる。

【0064】一般式(I)～(III)のビスホスファイト化合物は、一般式(I-1)、(II-1)又は(III-1)の化合物と、一般式(IV)及び/又は(V)の化合物とを溶媒中又は無溶媒下、 20°C 以下の温度で1分以上接触させることにより合成することができる。接触は窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましく、一般式(I-1)、(II-1)又は(III-1)の化合物と、(IV)及び/又は(V)の化合物とを、好ましくは 0°C 以下、更に好ましくは -30°C 以下、最も好ましくは -50°C 以下の温度で混合し、1分以上、好ましくは3～60分間その温度を維持した後、徐々に温度を上げて行く方法により目的のビスホスファイト化合物を合成することができる。温度の上昇速度としては、 $0.1 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の間で適宜選択することができるが、 $0.5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度が好ましい。反応溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類、ピリジン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素化合物類、及びこれらの混合物を使用することができる。溶媒の量は生成する目的物の溶解に必要な最小量を用いるのが望ましいが、それ以上の量を用いても差し支えない。

【0065】一般式(I)～(III)のビスホスファイト化合物の精製方法としては、カラム展開(クロマトグラフィー)による方法、懸洗による方法、及び再結晶化による方法等が挙げられる。カラム展開による精製方法としては充填剤としてシリカゲル、アルミナ等を用いる方法が挙げられる。またカラムの展開液としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類が挙げられ、これらの展開液は目的物の精製に適するよう、単一溶媒、或いは2種類以上の溶媒を混合して用いられる。

【0066】また、懸洗による精製方法としては、ビスホスファイト合成反応の終了後、逡巡、或いは水等の極性溶媒により副生した金属塩化物(MCl)を反応溶液から除去した後、溶液を蒸発乾涸し、残留物をアセトニトリル、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、ジエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類等の溶媒中で攪拌することにより、目的物をこれらの溶媒に溶解させることなく、不要物を溶媒に溶解させる方法により目的物を精製するこ

とができる。

【0067】再結晶化による精製方法としては、ビスホスファイト合成反応の終了後、汙別、或いは水等の極性溶媒により副生した金属塩化物を反応溶液から除去した後、溶液を蒸発乾涸し、残留物を溶解し得る最少量の溶媒に溶解させた後、冷却することによる方法、及び、残留物を溶解し得る溶媒に溶解した後、目的物のビスホスファイト化合物が不溶もしくは難溶の溶媒を添加し、所望により冷却することによる方法等により固体を析出させ、固体を汙過等の方法により分離し、さらに固体が不溶の溶媒で洗浄する方法等が挙げられる。ビスホスファイト化合物が可溶の溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられ、難溶の溶媒としては、アセトニトリルの他、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、ジエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類が例示される。

【0068】本発明においては、前述した新規なビスホスファイト化合物の存在下にヒドロホルミル化反応を行う。これにより、高い反応速度と優れた目的生成物の選択性を同時に満たすことが可能となる。本発明のヒドロホルミル化方法において、反応原料として使用されるオレフィン性化合物としては、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも1つ有する有機化合物であれば特に制限はない。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、ヘキサジエン、オクテン、オクタジエン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、イコセン、ドコセン、スチレン、 α -メチルスチレン、シクロヘキセン、および、プロピレン〜ブテン混合物、1-ブテン〜2-ブテン〜イソブチレン混合物、1-ブテン〜2-ブテン〜イソブチレン〜ブタジエン混合物等の低級オレフィン混合物、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体〜四量体のようなオレフィンオリゴマー異性体混合物等のオレフィン類、アクリロニトリル、アリルアルコール、1-ヒドロキシ-2, 7-オクタジエン、3-ヒドロキシ-1, 7-オクタジエン、オレイルアルコール、1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、オレイン酸メチル等の極性基置換オレフィン類等が挙げられる。

【0069】ヒドロホルミル化反応の触媒又はその前駆体として用いる第VIII族金属化合物としては、第VIII族金属の水素化物、ハロゲン化物、有機酸塩、無機酸塩、酸化物、カルボニル化合物、アミン化合物、オレフィン配位化合物、ホスフィン配位化合物またはホスファイト配位化合物等が使用可能で、例えば、三塩化ルテニウム、テトラアンミンヒドロキソクロロルテニウムクロリド、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等のルテニウム化合物、酢酸パラジウム、塩化パラ

ジウム等のパラジウム化合物、三塩化オスミウム等のオスミウム化合物、三塩化イリジウム、イリジウムカルボニル等のイリジウム化合物、白金酸、ヘキサクロロ白金酸ナトリウム、第二白金酸カリウム等の白金化合物、ジコバルトオクタカルボニル、ステアリン酸コバルト等のコバルト化合物、三塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{t-Bu}))(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (*acac*はアセチルアセトナト基を、*Ac*はアセチル基を、*COD*は1, 5-シクロオクタジエンを、*Ph*はフェニル基を、*t-Bu*は第3級ブチル基をそれぞれ表す)等のロジウム化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0070】本発明方法において、ビスホスファイト化合物は予め上記の第VIII族金属化合物と錯体を形成させて用いることができる。ビスホスファイト化合物を含む第VIII族金属錯体は、第VIII族金属の化合物と該ビスホスファイト化合物とから、公知の錯体形成方法により容易に調製することができる。また、場合によっては、第VIII族金属化合物と前記ビスホスファイト化合物とをヒドロホルミル化反応帯域に供給してそこで錯体を形成させて用いることもできる。

【0071】第VIII族金属化合物の使用量は、特に限定されるものではなく、触媒活性及び経済性等から考慮される限界があるが、本発明においては、通常ヒドロホルミル化反応帯域における濃度が金属原子換算でオレフィン性化合物または反応溶媒1リットルに対し0.05mg〜5g、好ましくは0.5mg〜1gの範囲から選ばれる。

【0072】本発明において、ビスホスファイト化合物の使用量は特に制限されるものではなく、触媒の活性、選択性に対して望ましい結果が得られるように適宜設定される。通常は第VIII族金属1モル当たり約0.001〜500モル、好ましくは0.1〜100モルの範囲から選ばれる。ヒドロホルミル化反応を行なうにあたって、反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならばヒドロホルミル化反応に不活性な溶媒を存在させることができる。好ましい溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、トデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、ジ-*n*-オクチルフタレート等のエステル類、アルデヒド縮合体等のヒドロホルミル化反応時に副生する高沸点成分又は、反応原料であるオレフィン性化合物等が挙げられる。

【0073】本発明のヒドロホルミル化方法を行なうための反応条件は、従来用いられたものと同様であり、反

底温度は、通常、15～200℃、好ましくは50～150℃の範囲から選ばれ、CO分圧及びH₂分圧は通常、0.001～200気圧、好ましくは0.1～100気圧、特に好ましくは1～50気圧の範囲から選ばれ、水素と一酸化炭素とのモル比(H₂/CO)は通常、10/1～1/10、好ましくは1/1～6/1の範囲から選択される。ヒドロホルミル化反応は、攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽等の反応槽中で連続方式または回分方式のいずれでも行なうことができる。

【0074】本発明の、一般式(I)～(III)で示される新規なビスホスファイト化合物を用いたヒドロホルミル化の反応系では、生成したアルデヒドを蒸留等の方法により分離した後に、この第VIII族金属及びビスホスファイト化合物を含む回収液を用いて、再びオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を行うことができる。更に、連続的にオレフィン性化合物をアルデヒドに転化する際に、生成するアルデヒドの一部または全部を分離した残りの反応液を、触媒液として連続的にヒドロホルミル化反応槽に循環させることもできる。

【0075】

【実施例】次に本発明の具体的態様を、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0076】(ビスホスファイト化合物の合成)

実施例-1

三塩化リン(2.086g、15.19ミリモル)のテトラヒドロフラン(約100ミリリットル)溶液に、6-ヒドロキシキノリン(4.50g、30.38ミリモル)及びトリエチルアミン(7.685g、75.95ミリモル)のテトラヒドロフラン(約130ミリリットル)溶液を窒素雰囲気下、0℃にて約1.5時間かけて攪拌しつつ滴下した。次いで、副生した固体のトリエチルアミン塩酸塩を濾別した後、溶媒留去し、黄色のオイルを得た。この残さにトルエン(20ミリリットル)を加え、CIP(OC₉H₆N)₂を含むトルエン溶液を得た。他方、3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニルジオールのジリチウム塩(2.078g、5.06ミリモル)のテトラヒドロフラン(約50ミリリットル)溶液にヘキサンに溶解した*n*-ブチルリチウム(5.99ミリリットル、10.52ミリモル)を窒素雰囲気下、0℃にて滴下し、次いで約1時間沸騰還流し、3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニルジオールのジリチウム塩を得た。次に、先に得られたCIP(OC₉H₆N)₂を含むトルエン溶液に、テトラヒドロフランに溶解した3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-2,2'-ビフェニルジオールのジリチウム塩を窒素雰囲気下、-70℃にて、約90分かけて攪拌しつつ滴下した。滴下後、約1.2℃/分の温度上昇速度で反応溶液を0℃まで戻した後、反応液の約半分を減圧濃縮し、残留物をトルエン

／水系により抽出洗浄した。トルエン相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した結果、約6gのオイルを得た。これにアセトニトリルを加え、均一溶液にし、-20℃にて一晩放置した結果、目的のビスホスファイト(2)をほぼ白色の粉末固体として1.25g(収率23.6%)得た。

【0077】³¹P-NMR(CDCl₃) δ 130.9 (リン酸フェニル基準)

¹H-NMR(CDCl₃, TMS) δ 1.2(18H, s)、1.42(18H, s)、7.1-7.3(14H, m)、7.5(2H, m)、7.66(2H, m)、7.8-7.95(6H, m)、8.75(2H, m)、8.80(2H, m)

【0078】実施例-2

三塩化リン(2.457g、17.89ミリモル)のテトラヒドロフラン(約100ミリリットル)溶液に、6-ヒドロキシキノリン(4.676g、32.21ミリモル)及びトリエチルアミン(8.40g、83.0ミリモル)のテトラヒドロフラン(約130ミリリットル)溶液を窒素雰囲気下、0℃にて約1.5時間かけて攪拌しつつ滴下した。その後、85℃の油浴で20時間攪拌し、次いで、副生した固体のトリエチルアミン塩酸塩を濾別した後、得られたCIP(OC₉H₆N)₂を含む溶液を約80mlまで濃縮した。他方、3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-6,6'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジオールのジリチウム塩(3.532g、8.05ミリモル)のテトラヒドロフラン(約30ミリリットル)溶液にヘキサンに溶解した*n*-ブチルリチウム(10.6ミリリットル、16.5ミリモル)を窒素雰囲気下、0℃にて滴下し、次いで約1時間沸騰還流し、3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-6,6'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジオールのジリチウム塩を得た。次に、先に得られたCIP(OC₉H₆N)₂を含むテトラヒドロフラン溶液に、テトラヒドロフランに溶解した3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-6,6'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジオールのジリチウム塩を窒素雰囲気下、-70℃にて、約15分かけて攪拌しつつ滴下した。滴下後、約0.6℃/分の温度上昇速度で反応溶液を室温まで戻した後、反応液の溶媒を減圧留去し、残留物をトルエン／水系により抽出洗浄した。トルエン相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去した結果、褐色のオイルを得た。これにアセトニトリルを加え、生じた白色沈殿物を濾別したのち、濾液の溶媒を減圧留去した。その残さを少量のクロロホルムに溶解し、ヘキサンを加えて-30℃程度に冷却しながら攪拌し、上澄み液を除去した。更に得られたガム状物質を少量のアセトニトリルに溶解させ、不要物を濾別し、濾液を減圧乾固することにより目的のビスホスファイト(21)を黄白色の粉末固体として0.676g(収率7.8%)得た。

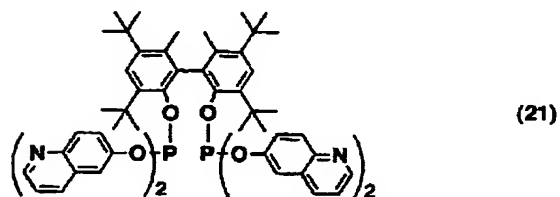
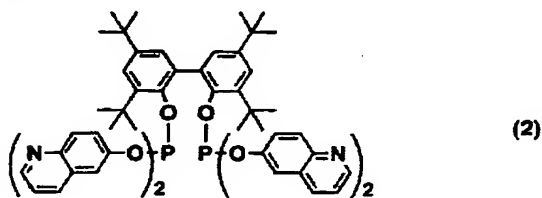
【0079】 ^{31}P -NMR (CDCl_3) δ 125.75 (リン酸フェニル基準)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ 1.31 (18H, s), 1.46 (18H, s), 2.13 (6H, s), 7.06 (2H, s), 7.08-7.14 (4H, m), 7.16-7.20 (4H, m), 7.28-7.32 (2H, m), 7.54 (2H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 7.60 (2H, s), 7.68 (2H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 7.84-7.91 (4H, m), 8.67 (2H, dd, $J=1.7, 0.7\text{Hz}$), 8.79 (2H, dd, $J=1.7, 0.7\text{Hz}$)

実施例-1及び2で得られたビスホスファイト化合物の構造がそれぞれ下記(2)及び(21)であることは、リン31-核磁気共鳴分光光度法、プロトン核磁気共鳴分光光度法(バリアン社製ユニティー300型)、元素分析法を用いて確認した。

【0080】

【化44】



【0081】(ヒドロホルミル化反応)

実施例-3

内容積200ミリリットルのステンレス鋼製上下攪拌型オートクレープに、55ミリリットルのトルエン(溶媒として)、5ミリリットルの*n*-ヘプタン(内標として)、19.8mgの[Rh(OAc)(COD)]

$_2$ 、及び307.0mgのビスホスファイト(2)(P/Rh mol比:8.0)を窒素雰囲気下で仕込んだ後、オートクレープを密閉した。オートクレープ内を窒素ガス10kg/cm²Gで3回置換した後で窒素ガス0kg/cm²Gに放圧し、次いでこれらにプロピレン4.5gを圧入した。これを70℃まで昇温した後、直ちにオートクレープ内全圧がプロピレン自圧を含めて9kg/cm²Gとなるように水性ガス($\text{H}_2/\text{CO}=1$)を圧入して反応を開始した。反応の間に消費された水性ガスは二次圧力調整器を介して蓄圧器より補給し、反応器内全圧を絶えず9kg/cm²Gに保ちつつ60分間反応を継続した。反応終了後、反応器を室温まで冷却し、オートクレープ内の気相及び液相を捕集し、ガスクロマトグラフィーを用いて成分分析を行なった。反応速度定数(k)は3.21/hr、 C_4 -アルデヒドの収率は96.5%で、目的とする*n*-ブチルアルデヒドと*i*-ブチルアルデヒドとの比(*n*/*i*)は49.0であった。

【0082】実施例-4

実施例-3において、307.0mgのビスホスファイト(2)の代わりに313.8mgのビスホスファイト(21)(P/Rh mol比:8.0)を窒素雰囲気下で仕込み、反応時間を45分としたこと以外は同様の操作でプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った。反応速度定数(k)は3.12/hr、 C_4 -アルデヒドの収率は90.3%で、目的とする*n*-ブチルアルデヒドと*i*-ブチルアルデヒドとの比(*n*/*i*)は15.0であった。

【0083】

【発明の効果】本発明のビスホスファイト化合物は、水素化、ヒドロホルミル化、ヒドロシアノ化、ヒドロカルボキシ化、ヒドロアミド化、ヒドロエステル化、縮合等の種々の有機反応において、均一系金属触媒の構成要素として使用することの可能な新規化合物である。本発明方法において、特定の構造を有するビスホスファイト化合物をヒドロホルミル化反応において触媒成分として用いることにより、高い反応活性のみならず極めて高いアルデヒド異性体選択率が得られるので、ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C07F 9/58
9/60
9/64
9/6506
9/6512
9/6541

識別記号

FI

C07F 9/58 B
9/60
9/64
9/6506
9/6512
9/6541

9/655
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 高橋 英太郎
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

9/655
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 和田 康裕
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者 田中 善幸
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内